

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-025189

(43)Date of publication of application : 03.02.1987

(51)Int.Cl.

C09K 11/61  
G21K 4/00

(21)Application number : 60-070484

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1985

(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel fluorescent substance showing excellent stimulation emission characteristics, by calcining a mixture of an alkaline metallic halide compound and a bismuth compound.

CONSTITUTION: (A) One or more alkaline metallic halides selected from RbCl, CsCl, RbBr, CsBr, RbI and CsI is blended with one or more selected from bismuth compounds such as halide, oxide, nitrate, sulfate, etc., by a ball mill. The mixture is packed into a heat-resistant container, preferably calcined at 600W800° C for 0.5W6hr, to give the aimed fluorescent substance shown by the composition formula  $M1X:xBi$  ( $M1$  is Rb or Cs;  $X$  is Cl, Br or I;  $x$  is in  $0 < x \leq 0.2$ ).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-25189

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)2月3日

C 09 K 11/61  
G 21 K 4/00

7215-4H  
8405-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑮ 特 願 昭60-70484

⑯ 出 願 昭60(1985)4月2日

⑰ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

### 1. 組成式(I):



(ただし、 $M^I$ はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体。

2. 組成式(I)における $M^I$ がCsであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるxが $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

### 4. 化学量論的に組成式(I):



(ただし、 $M^I$ はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を500乃至1000℃の範囲の温度で焼成することとを特徴とする該組成式(I)で表わされるビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の製造法。

5. 組成式(I)における $M^I$ がCsであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

6. 組成式(I)におけるxが $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

7. 蛍光体原料混合物の焼成を800乃至800℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の分野】

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、ビスマスにより賦活されているアルカリ金属ハロゲン化物蛍光体およびその製造法に関するものである。

## 【発明の技術的背景および従来技術】

従来、放射線像を画像として得る方法として、増感感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙（増感スクリーン）との組合せを使用する、いわゆる放射線写真法が利用されている。上記従来の放射線写真法にかわる方法の一つとして、たとえば、特開昭55-12145号公報等に記載されているような脚反性蛍光体を利用する放射線像変換方法が知られている。この方法は、被写体を透過した放射線、あるいは被写体から発せられた放射線を脚反性蛍光体に吸収させ、そのうちにこの蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギー

Nd、Yb、およびErのうちの少なくとも一つ、そしてxは、 $0 \leq x \leq 0.8$ 、yは、 $0 \leq y \leq 0.2$ である）

この蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、可視光乃至赤外線領域の電磁波の照射を受けると近紫外領域に発光（脚反発光）を示すものである。

上述のように、脚反性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる蛍光体として、従来より上記希土類元素賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体が知られているが、脚反性を示す蛍光体自体、この希土類元素賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体以外はあまり知られていない。

なお、本発明の蛍光体と同様にアルカリ金属ハロゲン化物を母体とする蛍光体として、従来よりタリウムあるいはナトリウム賦活沃化セシウム蛍光体（CsI:Ta, CsI:Na）が知られており、この蛍光体はX線、電子線、赤外線等の放射線の照射により発光（即時発光）を示す。

ザーを蛍光（脚反発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読取って電気信号を得、この電気信号を画像化するものである。

上記放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富なX線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影などの直接医療用放射線撮影において利用価値が非常に高いものである。

上記放射線像変換方法に用いられる脚反性蛍光体として、特開昭55-12145号公報には、下記組成式で表わされる希土類元素賦活アルカリ土類金属希化ハロゲン化物蛍光体が開示されている。



（ただし、 $M^{\text{II}}$ はMg、Ca、Sr、Zn、およびCdのうちの少なくとも一つ、XはCl、Br、およびIのうちの少なくとも一つ、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、

## 【発明の要旨】

本発明は上記放射線像変換方法に使用することのできる新規な脚反性蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、種々の研究を行なった結果、下記の新規なビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は顕著な脚反発光特性を示すことを見出し、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式（I）：



（ただし、 $M^{\text{I}}$ はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

で表わされるビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体である。

また、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式（I）：



(ただし、 $M^1$ 、 $X$ 、 $x$ の定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を500乃至1000℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式(I)で表わされる本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、 $X$ 線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後、450~900nmの波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。特に組成式(I)において $M^1$ がCsである蛍光体は、高輝度の輝光を示す。また、組成式(I)で表わされる本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、 $X$ 線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合に近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示す。

である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調整する。

本発明の蛍光体の製造法において、主として輝光強度の点から、組成式(I)においてアルカリ金属を表わす $M^1$ はCsであるのが好ましい。また、ビスマスの賦活量を表わす $x$ 値は $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調整は、

i)上記1)および2)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii)上記1)および2)の蛍光体原料を溶液の状態で混合したのち、この溶液を加温下(好ましくは50~200℃)で減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥して蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

上記i)およびii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

#### 【発明の構成】

本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、以下に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1)  $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $RbBr$ 、 $CsBr$ 、 $RbI$ および $CsI$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物、
- 2) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのビスマスの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム( $NH_4X^+$ ; ただし、 $X^+$ は $Cl$ 、 $Br$ または $I$ である)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ金属ハロゲン化物、および2)のビスマス化合物を用いて、化学量論的に、組成式(I):



(ただし、 $M^1$ 、 $X$ および $x$ の定義は前述と同

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルフボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500~1000℃の範囲が適当であり、好ましくは600~800℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5~6時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気; 窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気; および空気などの酸性雰囲気を利用する。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造されるビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、組

成式 (I) :



(ただし、 $M^+$  は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $X$  は Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして  $x$  は  $0 < x \leq 0.2$  の範囲の数値である)

で表わされるものである。

本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450～900 nm の可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

第1図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝光励起スペクトルを例示するものであり、第1図において曲線1、2および3はそれぞれ CsCl:Bi 蛍光体、CsBr:Bi 蛍光体および CsI:Bi 蛍光体の輝光励起スペクトルである。

第1図から、本発明の蛍光体は放射線照射後

で励起する場合には、輝光と励起光との分離が容易であり、かつその輝光は高輝度となる。また第2図から、本発明の蛍光体の輝光スペクトルの最大ピークの位置は、上記の輝光励起スペクトルの最大ピーク位置と同様に、蛍光体を構成する CsX の X が各々 Cl (曲線1)、Br (曲線2) および I (曲線3) である順に、後者のものほど長波長側にあることがわかる。

以上、CsCl:Bi 蛍光体、CsBr:Bi 蛍光体および CsI:Bi 蛍光体の場合を例にとり、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝光励起スペクトルおよび輝光スペクトルは、上述と同様であることが確認されている。

なお、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光 (瞬時発光) を示し、その発光スペ

クトル (瞬時発光スペクトル) は輝光スペクトルとほぼ同様である。

450～900 nm の波長領域の電磁波で励起すると輝光を示すことがわかる。また第1図から、本発明の蛍光体の輝光励起スペクトルの最大ピークの位置は、蛍光体の母体を構成する CsX の X がそれぞれ Cl (曲線1)、Br (曲線2) および I (曲線3) である順に後者のものほど長波長側であり、特に X が I である蛍光体は半導体レーザー光等の赤外線でも効率よく励起されることがわかる。

第2図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝光スペクトルを例示するものであり、第2図において曲線1、2および3はそれぞれ上記の CsCl:Bi 蛍光体、CsBr:Bi 蛍光体および CsI:Bi 蛍光体の輝光スペクトルである。

第2図から明らかなように、本発明の蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝光を示し、その輝光スペクトルのピークは約 350～450 nm の波長領域にある。従って、本発明の蛍光体を放射線照射後 500～850 nm の波長領域の電磁

波で励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光 (瞬時発光) を示し、その発光スペ

クトル (瞬時発光スペクトル) は輝光スペクトルとほぼ同様である。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、医療診断を目的とする X 線撮像等の医療用放射線撮像および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮像などにおいて使用される輝光性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、また、同じく医療診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真増倍に用いられる増感スクリーン用の蛍光体として特に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例1】

塩化セシウム (CsCl) 186.4 g、およびホウ化ビスマス (BiF<sub>3</sub>) 0.266 g をボールミルを用いて十分に混合した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、空気中にて 600℃ の温度で

2時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。

このようにして、粉末状のビスマス賦活塩化セシウム蛍光体 ( $\text{CsCl} : 0.001 \text{ Bi}$ ) を得た。

#### 【実施例2】

実施例1において、塩化セシウムの代りに臭化セシウム ( $\text{CsBr} : 212.8 \text{ g}$ ) を用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のビスマス賦活臭化セシウム蛍光体 ( $\text{CsBr} : 0.001 \text{ Bi}$ ) を得た。

#### 【実施例3】

実施例1において、塩化セシウムの代りに碘化セシウム ( $\text{CsI} : 259.8 \text{ g}$ ) を用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のビスマス賦活碘化セシウム蛍光体 ( $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$ ) を得た。

次に、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に管電圧  $80 \text{ KVp}$  のX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長:  $632.8 \text{ nm}$ ) で励起したときの輝度発光スペクトル、およびその輝度

管電圧  $80 \text{ KVp}$  のX線を照射したのち、He-Neレーザー光で励起したときの輝度発光輝度を測定した。この輝度発光輝度の測定は、受光側フィルターとしてピーク波長  $390 \text{ nm}$ 、半値幅  $60 \text{ nm}$ 、ピーク波長透過率  $78\%$  のバンドパスフィルター (B-340) を用いて行なった。その結果を第1表に示す。

なお、第1表において、輝度発光輝度は実施例3の  $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体の輝度を100とする相対値で示されている。

第1表

| 相対輝度発光輝度 |     |
|----------|-----|
| 実施例1     | 500 |
| 実施例2     | 700 |
| 実施例3     | 100 |

発光のピーク波長における輝度発光スペクトルを測定した。得られた結果を第2図および第1図に示す。

第2図において、

曲線1:  $\text{CsCl} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例1) の輝度発光スペクトル

曲線2:  $\text{CsBr} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例2) の輝度発光スペクトル

曲線3:  $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例3) の輝度発光スペクトル

である。

第1図において、

曲線1:  $\text{CsCl} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例1) の輝度発光スペクトル

曲線2:  $\text{CsBr} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例2) の輝度発光スペクトル

曲線3:  $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体 (実施例3) の輝度発光スペクトル

である。

また、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に

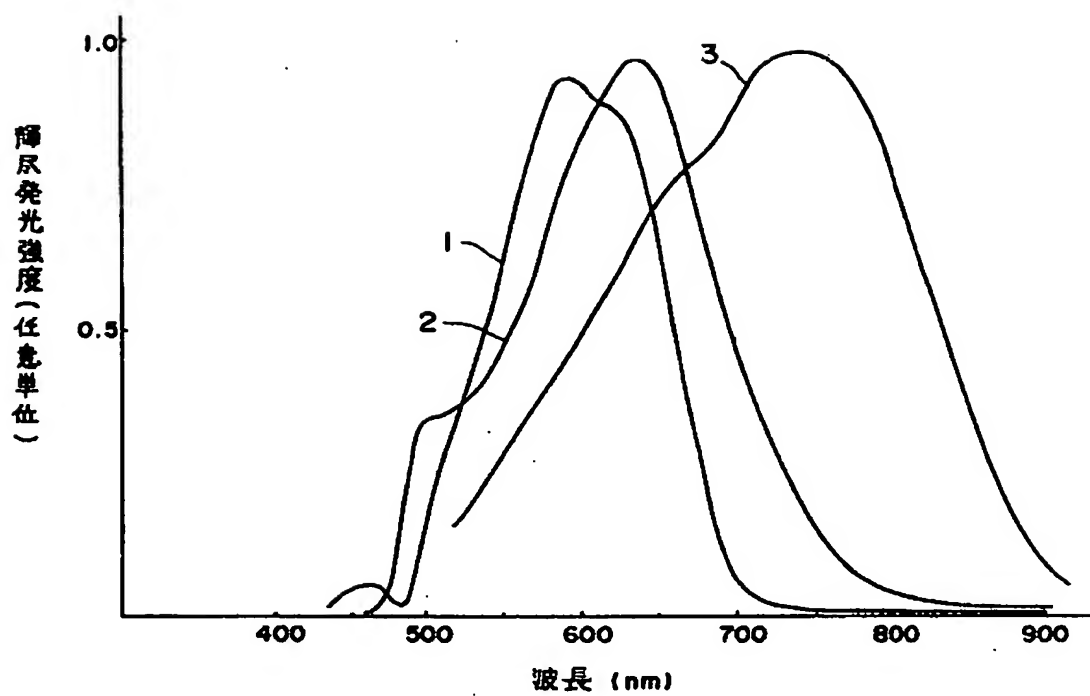
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化合物蛍光体の具体例である  $\text{CsCl} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体、 $\text{CsBr} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体および  $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体の輝度発光スペクトル (それぞれ曲線1、2および3) である。

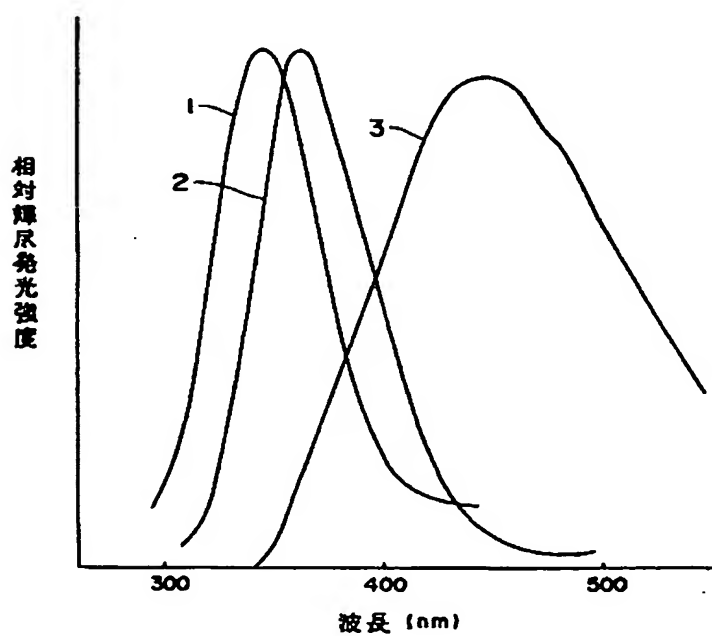
第2図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化合物蛍光体の具体例である  $\text{CsCl} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体、 $\text{CsBr} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体および  $\text{CsI} : 0.001 \text{ Bi}$  蛍光体の輝度発光スペクトル (それぞれ曲線1、2および3) である。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁理士 柳川 泰 男

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.